

УДК543.422.8

ВЫБОР СПОСОБА ПРОБОПОДГОТОВКИ ПРИ РАЗРАБОТКЕ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОГО ФЕРРОХРОМА РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ НА ОАО «МЕЧЕЛ»

Н.В.Ефремова, И.О.Соболева, Т.Б.Денисова
ОАО «МЕЧЕЛ», Центральная аналитическая лаборатория
454047, г. Челябинск-47, 2-я Павелецкая, 14
SergeyMihailov@mechel.ru

Поступила в редакцию 5 сентября 2002 г.

При разработке методики выполнения измерений содержаний компонентов низкоуглеродистого феррохрома выбраны условия подготовки проб, проведена оценка погрешности подготовки проб к рентгенофлуоресцентному анализу. Разработана методика экспресс-анализа компонентов низкоуглеродистого феррохрома на рентгеновском спектрометре СРМ-25.

Ефремова Наталия Викторовна – ведущий инженер методической группы Центральной аналитической лаборатории ОАО «МЕЧЕЛ» Челябинского металлургического комбината (ЧМК).

Область научных интересов: разработка методик рентгенофлуоресцентного анализа порошковых материалов аглодоменного, огнеупорного и сталеплавильного производства; разработка методик оптического эмиссионного анализа металлов и сплавов.
Автор 4 печатных работ.

Соболева Ирина Олеговна – инженер методической группы Центральной аналитической лаборатории ОАО «МЕЧЕЛ» ЧМК.
Область научных интересов: разработка

методик рентгенофлуоресцентного анализа порошковых материалов аглодоменного, огнеупорного и сталеплавильного производства; разработка методик оптического эмиссионного анализа металлов и сплавов.
Автор 6 печатных работ.

Денисова Татьяна Борисовна – инженер методической группы Центральной аналитической лаборатории ОАО «МЕЧЕЛ» ЧМК.

Область научных интересов: разработка методик рентгенофлуоресцентного анализа порошковых материалов аглодоменного, огнеупорного и сталеплавильного производства; разработка методик оптического эмиссионного анализа металлов и сплавов.
Автор 2 печатных работ.

В Центральной аналитической лаборатории Челябинского металлургического комбината разработана методика рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) низкоуглеродистого феррохрома. Химический состав поступающих в лабораторию проб низкоуглеродистого феррохрома варьируется в пределах. %: С – до 0,5, S – 0,005-0,1, Si – 0,1-2,5, P – 0,002-0,05, Cr – 40,0-80,0, Ti – 0,02-0,50, Al – 0,05-2,0.

При разработке методики (РФА) феррохрома

были проведены исследования по выбору способа пробоподготовки материала. Пробы поступают на анализ в виде крупных цельных кусков. При разрезании пробы крошатся, трудно измельчаются в виброистирателе. Для выбора оптимальных условий подготовки материала феррохрома низкоуглеродистого к РФА выбраны и оценены несколько вариантов пробоподготовки:

1. Пробу сверлили (диаметр сверла 12-15 мм), просеивали стружку через сито с размером яче-

ек 0,25 мм для отделения шлаковых включений. Просеянную стружку измельчали в виброистирателе типа 75 ТДРМ в течение трех минут, затем добавляли связующий раствор, перемешивали смесь в ступке в течение трёх минут и готовили таблетки-излучатели на подложке из борной кислоты с помощью гидравлического пресса П-50 при нагрузке 350 кН. В качестве связующего применяли раствор поливинилового спирта (ПВС) концентрацией 60 г/дм³.

2. Пробу сверлили (диаметр сверла 8,0-8,5 мм), просеивали стружку через сито с размером ячеек 0,25 мм для отделения шлаковых включений. Из просеянной стружки готовили с помощью гидравлического пресса таблетки-излучатели на подложке из борной кислоты при той же нагрузке.

3. Пробу сверлили (диаметр сверла 12-15 мм), просеивали стружку через сито с размером ячеек 0,25 мм для отделения шлаковых включений. Просеянную стружку измельчали в виброистирателе в течение одной минуты, просеивали через два сита: с размером ячеек 0,16 мм и 0,08 мм. От материала средней фракции, который остался между ситами с размером ячеек 0,16 мм и 0,08 мм, мерной ложкой объемом 4 мл отбирали порцию материала, добавляли связующий раствор, перемешивали смесь в ступке в течение трёх минут и готовили таблетки-излучатели с помощью гидравлического пресса при той же нагрузке на подложке из борной кислоты. В качестве связующего раствора использовали ПВС концентрацией 60 г/дм³.

Раствор поливинилового спирта применяется в качестве связующего для улучшения качества таблеток-излучателей и увеличения их прочности. Указанную концентрацию раствора поливинилового спирта выбрали, основываясь на результатах ранее проведенных экспериментов по улучшению качества поверхности таблеток-излучателей. При прессовании таблеток-излучателей на гидравлическом прессе выбрали стандартную для сыпучих материалов нагрузку прессования 350 кН, основываясь на результатах ранее проведенных экспериментов.

Пробы феррохрома низкоуглеродистого, в зависимости от марки, отличаются по содержанию углерода (от 0,01 до 0,50 %), а значит, и по твердости материала. Поэтому в первом варианте пробоподготовки при измельчении стружки в виброистирателе дисперсность материала существенно меняется в зависимости от марки образца, что значительно влияет на качество поверхности образца и, соответственно, на результат РФА.

Во втором варианте пробоподготовки также не

удалось получить одинаковую поверхность излучателей для образцов разных марок: стружка, изготовленная из «твердых» образцов феррохрома (с низким содержанием углерода), получалась более мелкой и ломкой, чем для материала с более высоким содержанием углерода.

В третьем варианте пробоподготовки с помощью этапа фракционирования удалось получить одинаковый по дисперсности материал для всех марок низкоуглеродистого феррохрома. В ходе эксперимента с помощью классического метода «мокрой химии» оценили содержание определяемых элементов (Si, Al, P, Cr) в трех фракциях феррохрома (>0,16 мм, 0,08-0,16 мм и <0,08 мм). Эксперимент выполнен для трёх проб. Установили, что во всех пробах средняя фракция материала феррохрома, полученная при просеивании пробы через два сита: с размером ячеек 0,16 мм и 0,08 мм, является представительной частью пробы.

Для каждого варианта пробоподготовки оценили погрешность, вносимую на последовательных этапах подготовки проб к РФА. Для этого провели планирование эксперимента по многоступенчатой схеме дисперсионного анализа:

1. Пробу низкоуглеродистого феррохрома насверлили. Для отделения шлаковых включений просеяли полученный материал через сито с размером ячеек 0,25 мм. Измельчили стружку в виброистирателе в течение одной минуты. Отобрали шесть порций измельченного материала с помощью мерной ложки объемом 9 мл. Каждую порцию дотирали в виброистирателе в течение трех минут. Из каждой дотертой порции материала взяли по две части объемом 4 мл и каждую часть независимо перемешали в ступке с шестью каплями ПВС в качестве связующего вещества. Затем спрессовали по две таблетки-излучателя на подложке из борной кислоты при нагрузке 350 кН. Последовательно выполнили две серии измерений с регистрацией интенсивностей аналитических линий в относительных единицах (по отношению к интенсивностям реперного образца). При таком планировании эксперимента суммарная погрешность Sr_{Σ} разлагается на следующие компоненты:

$$S^2r_{\Sigma} = S^2r_{\text{изм.}} + S^2r_{\text{связ.}} + S^2r_{\text{пресс.}} + S^2r_{\text{воспр.}}$$

где $Sr_{\text{воспр}}$ – относительное стандартное отклонение, характеризующее воспроизводимость измерения интенсивности; $Sr_{\text{изм.}}$, $Sr_{\text{связ.}}$, $Sr_{\text{пресс.}}$ – погрешности, характеризующие нестабильность условий измельчения, введения связующего вещества, прессования.

2. Насверлили две пробы низкоуглеродистого

феррохрома (диаметр сверла 8,5 мм). Для исключения неоднородности материала стружку каждой пробы перемешали и просеяли через сито с размером ячеек 0,25 мм для отделения шлаковых включений. С помощью гидравлического пресса изготовили для каждой пробы по 12 таблеток-излучателей на подложке из борной кислоты при нагрузке 350 кН. Последовательно выполнили две серии измерений с регистрацией интенсивностей аналитических линий в относительных единицах (по отношению к интенсивностям реперного образца). При таком планировании эксперимента суммарная погрешность Sr_{Σ} разлагается на следующие компоненты:

$$S^2r_{\Sigma} = S^2r_{\text{пресс.}} + S^2r_{\text{воспр.}}$$

где $Sr_{\text{воспр}}$ – относительное стандартное отклонение, характеризующее воспроизводимость измерения интенсивности; $Sr_{\text{пресс.}}$ – погрешность, характеризующая прессование.

3. Насверлили две пробы низкоуглеродистого феррохрома. Для исключения неоднородности материала стружку каждой пробы перемешали и просеяли через сито с размером ячеек 0,25 мм для устранения шлаковых включений. Обе про-

бы разделили на шесть частей, каждую из которых независимо измельчили в виброистирателе в течение 1 минуты и последовательно просеяли через два сита с размером ячеек 0,16 мм и 0,08 мм. Из материала средней фракции с помощью гидравлического пресса изготовили по две таблетки-излучателя при нагрузке 350 кН. В качестве связующего вещества использовали раствор ПВС концентрацией 60 г/дм³. Последовательно выполнили две серии измерений с регистрацией интенсивностей аналитических линий в относительных единицах. При таком планировании эксперимента суммарная погрешность Sr_{Σ} разлагается на следующие компоненты:

$$S^2r_{\Sigma} = S^2r_{\text{изм.}} + S^2r_{\text{связ.}} + S^2r_{\text{пресс.}} + S^2r_{\text{воспр.}}$$

где $Sr_{\text{воспр}}$ – относительное стандартное отклонение, характеризующее воспроизводимость измерения интенсивности; $Sr_{\text{изм.}}$, $Sr_{\text{связ.}}$, $Sr_{\text{пресс.}}$ – погрешности, характеризующие измельчение, ввод связующего, прессование.

Значения суммарной погрешности Sr_{Σ} и допускаемые значения погрешности $Sr_{\text{доп.}}$ для каждого варианта пробоподготовки приведены в таблице.

Оценка суммарной погрешности пробоподготовки (%)
низкоуглеродистого феррохрома

Вариант пробоподготовки	Номер пробы	Характеристика	Элемент		
			Si	P	Cr
1	1	Концентрация	2,11	0,030	66,4
		Sr_{Σ}	2,4	4,9	1,2
		$Sr_{\text{доп.}}$	2,0	10,9	0,8
2	1	Концентрация	1,22	0,024	67,2
		Sr_{Σ}	2,8	2,4	1,0
	2	Концентрация	1,0	0,030	67,1
		Sr_{Σ}	5,3	3,2	5,0
		$Sr_{\text{доп.}}$	3,0	10,9	0,8
3	1	Концентрация	0,33	0,017	69,9
		Sr_{Σ}	5,7	10,6	0,8
		$Sr_{\text{доп.}}$	6,3	17,3	0,8
	2	Концентрация	0,57	0,030	57,0
		Sr_{Σ}	3,6	3,1	0,7
		$Sr_{\text{доп.}}$	3,5	10,9	0,8

Значения допускаемых погрешностей $Sr_{\text{доп.}}$ взяты из аттестата ОАО «МЕЧЕЛ» на определение массовых долей элементов в феррохrome методом классической «мокрой химии»:

$$Sr_{\text{доп.}} = (s_K / C) \cdot 100 \%,$$

где C – средняя концентрация по диапазону для

данного элемента.

Из таблицы видно, что при первом и втором вариантах пробоподготовки превышение допускаемой погрешности наблюдается по Si и Cr. При третьем варианте пробоподготовки величина суммарной погрешности пробоподготовки не превышает или находится на одном уровне с допус-

каемым значением, что позволяет рекомендовать данную методику пробоподготовки к применению.

Таким образом, пробы феррохрома низкоуглеродистого готовят к РФА следующим образом:

1) пробу сверлят (диаметр сверла 12-15 мм), просеивают стружку через сито с размером ячеек 0,25 мм для отделения шлаковых включений;

2) просеянную стружку измельчают в виброистирателе в течение одной минуты для усреднения пробы по составу;

3) измельченный материал просеивают через два сита: с размером ячеек 0,16 и 0,08 мм;

4) от материала средней фракции, который остался между ситами с размером ячеек 0,16 и 0,08 мм, мерной ложкой объемом 4 см³ отбирают порцию материала;

5) добавляют 6 капель ПВС концентрацией 60 г/дм³, перемешивают в течение 3 минут;

6) готовят две таблетки-излучателя с помощью гидравлического пресса при нагрузке 350 кН на подложке из борной кислоты.

* * * * *

THE CHOICE OF THE SAMPLE PREPARATION PROCEDURE IN DEVELOPING THE TECHNIQUES FOR THE ANALYSIS OF LOW-CARBON FERROCHROME BY XRF METHOD MIXTURES ON THE ENTERPRISE "MECHEL"

N.V.Efremova, I.O.Soboleva, T.B.Denisova

In developing the technique for the determination of component contents of low-carbon ferrochrome the conditions of the sample preparation were chosen and the error of the sample preparation for XRF analysis was estimated. The technique for the rapid analysis of low-carbon ferrochrome components was developed using the SRM-25 spectrometer.
